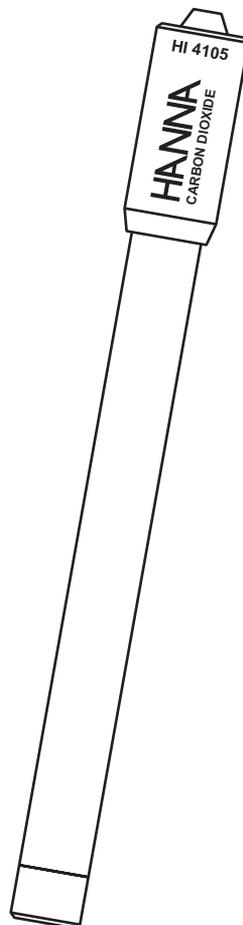
MAN4105PT 07/08 REV1

GARANTIA

Os eléctrodos de Iões Específicos da Hanna Instruments possuem garantia para defeitos em materiais e manufactura durante 6 meses a partir da data de compra, desde que utilizados para a sua finalidade e mantidos de acordo com as instruções. Se não funcionam na primeira utilização, contacte imediatamente o seu revendedor. Danos devidos a acidentes, má utilização, má aplicação, padronização ou falta de manutenção prescrita, não são cobertos pela garantia.

A Hanna Instruments reserva-se o direito de modificar o desenho, construção ou aparência dos seus produtos sem aviso prévio.

---

www.hannacom.pt

Manual de Instruções

HI 4105

Eléctrodo de Iões Específicos de Dióxido de Carbono

XVII. Acessórios e peças de substituição para HI 4105

Para Calibração:

Código	
HI 4005-00	Ajustador de Força Iónica (500 mL)
HI 4005-01	Padrão Hanna 0.1 M CO_2(500 mL)
HI 4005-03*	Padrão Hanna1000 ppm CO_2 (500 mL)

*Por favor note: Estes padrões de calibração são ppm como $CaCO_3$

Para manutenção:

HI 4005-40	Solução de enchimento Hanna de Dióxido de Carbono (4 X 30 mL)
HI 4005-45	Solução de acondicionamento Hanna de Dióxido de Carbono (500 mL)
HI 4000-47	Embalagem com 10 saquetas de cada padrão de HI 4000-47-4 e HI 4000-47-7
HI 4005-53	Tampas de substituição para membranas (3 Tampas de membranas)
HI 4000-54	Conjunto de eléctrodo de pH/referência de substituição para CO_2
HI 4000-71	Recipiente de teste para sensor de Gás
HI 740155P	Pipetas capilares (20 peças)

XV. Armazernamento e Cuidados do sensor HI 4105

O sensor HI 4105 spode ser armazenado montado e pronto a utilizar em solução de acondicionamento HI 4005-45 durante a noite, ou entre medições. Após armazenamento nocturno, puxe cuidadosamente o cabo para comprimir o mecanismo de mola, assim permitindo que o electrólito permute do volume para a película fina entre a membrana e vidro. A calibração é necessária após efectuar isto.

Para armazenamento a longo termo (mais de uma semana), desmonte o sensor completamente e enxague o conjunto interno pH/referência, o corpo externo e a tampa da membrana. Recomenda-se que deite fora a tampa da membrana de modo a prevenir possíveis problemas associados com a reutilização. Cubra a ponteira de vidro com a tampa protectora de transporte e armazene as partes seguramente na caixa de transporte original. Quando voltar a montar o sensor siga a secção IX.

XVI. Tabelas de conversão

Para CO_2	**Multiplique por**
Moles/L (M) CO_2 para ppm CO_2 (mg/L)	4.4×10^4
ppm CO_2 (mg/L) para M (Moles/L)	2.273×10^{-3}

Para $CaCO_3$ (ppm)	**Multiplique por**
Moles/L (M) CO_2 para ppm $CaCO_3$ (mg/L)	1.00×10^5

HI 4105 Eléctrodo de Dióxido de Carbono

I. Introdução:

O eléctrodo de gás específico de Dióxido de Carbono da Hanna HI 4105 é um eléctrodo combinado, desenhado para a medição de Dióxido de Carbono em amostras de soluções aquosas como água, bebidas ligeiras ou vinho. Os iões de bicarbonato são também medidos por conversão para gás Dióxido de Carbono, com adição de ISA.

II. Especificações

Tipo:	Eléctrodo sensitivo de gás CO_2 com vidro de pH interno, referência Ag/AgCl e membrana permeável a gás.
Espécies detectadas:	CO_3^{2-}, HCO_3^-, CO_2
Gama de medição CO_2:	0.02 M para 4×10^{-4} M 880 para 17.6 ppm
Iões interferentes:	SO_2/SO_3^{2-}, H_2S/S^{2-}
Temperatura de funcionamento:	0 a 40°C
pH de funcionamento:	4-5 pH
Dimensões:	12 mm (OD) X 120 mm (inserção)
Materiais:	Delrin®, corpo e tampa membrana de gás PTFE
Ligação:	BNC

III. Teoria de funcionamento:

O eléctrodo de Dióxido de Carbono é uma célula potenciométrica que contém ambos elementos de medição, referência prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) e medição de pH. Este elementos estão alojados dentro de um corpo termoplástico num electrólito que contem ião de cloreto, e são isolados da amostra por uma membrana PTFE.

A adição de ISA altera o pH da amostra para aproximadamente 4.7 e iões de Bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}) na amostra são convertidos para dióxido de carbono (CO_2). O CO_2 na solução amostra difunde-se através da membrana PTFE, onde se dissolve na película fina da solução de enchimento, que se encontra entre a membrana e a membrana interna de pH. Aqui converte-se novamente em iões de bicarbonato e hidrogénio. A alteração em pH é proporcional à concentração de gás dissolvido na solução amostra. A difusão de CO_2 continua até que as pressões parciais do gás na amostra e na película fina sejam iguais.

A expressão Nernst para um sensor de Dióxido de Carbono expressa-se na equação abaixo indicada. Note que o potencial é uma função do gás de dióxido de carbono, que por sua vez se realaciona com a concentração de ião de hidrogénio. O vidro interno, a referência Ag/AgCl, e a constante da lei de Henry estão incluídas nas constantes E' e E°. A equação Nernst para o sensor torna-se a equação anotada abaixo:

$$E = E' + 2.3RT/nF \text{ registo } [CO_2] = E^o + 0.059 \text{ registo } [H^+]$$

E = potencial observado

E' = voltagens referência e fixas internamente

R = constante de gás (8.314 J/K Moles)

n = Carga no ião (equivalentes/moles)

A_{ion} = actividade de iões na amostra

T = temperatura absoluta em K

F = constante Faraday (9.648 x 10^4 C/equivalente)

O mV deve diminuir num modo Nernstiano à medida que a pressão parcial de amónia aumenta na amostra.

7. O procedimento pode ser repetido com a adição de um segundo padrão, para verificar o slope e operação do método.

Nota:

Este método é pré-programado com o medidor Hanna HI 4222pH/ISE/mV, o que simplifica muito o método e permite determinações repetidas facilmente.

Exemplo:

A determinação de dióxido de carbono com adição conhecida:

1. São colocados 50 mL de amostra de desconhecido (V_{SAMPLE}) num copo limpo com um eléctrodo. São adicionados 5 mL de ISA à amostra e regista-se a alteração de cor. A amostra é coberta e permite-se a sua mistura. O mV é então registado, quando o sensor tiver estabilizado.
2. São então adicionados 5 mL ($V_{STANDARD}$) de padrão 0.1 M ($C_{STANDARD}$) ao recipiente e misturado. O valor de mV diminui à medida que a concentração aumenta. (Nota: para amostras de outra concentração, adicione um volume conhecido e a concentração do padrão para produzir uma alteração de 30 mV, ou maior.
3. A concentração de amónia desconhecida na amostra original (C_{SAMPLE}) pode então ser determinada, usando a equação fornecida.

.

XIV. Outras Técnicas de Medição

Adição conhecida

Uma concentração de dióxido de carbono desconhecida pode ser determinada, adicionando uma quantidade conhecida (volume e concentração) de padrão de dióxido de carbono, a um volume de amostra conhecida. Esta técnica é extremamente útil para dióxido de carbono, porque as alterações na calibração do sensor são corrigidas continuamente, porque o padrão e amostra são medidos dentro de minutos, um do outro. A técnica pode usar um slope de sensor ideal, mas os slopes actuais na temperatura da medição, devem ser determinados e usados, se possível. Isto melhorará a precisão.

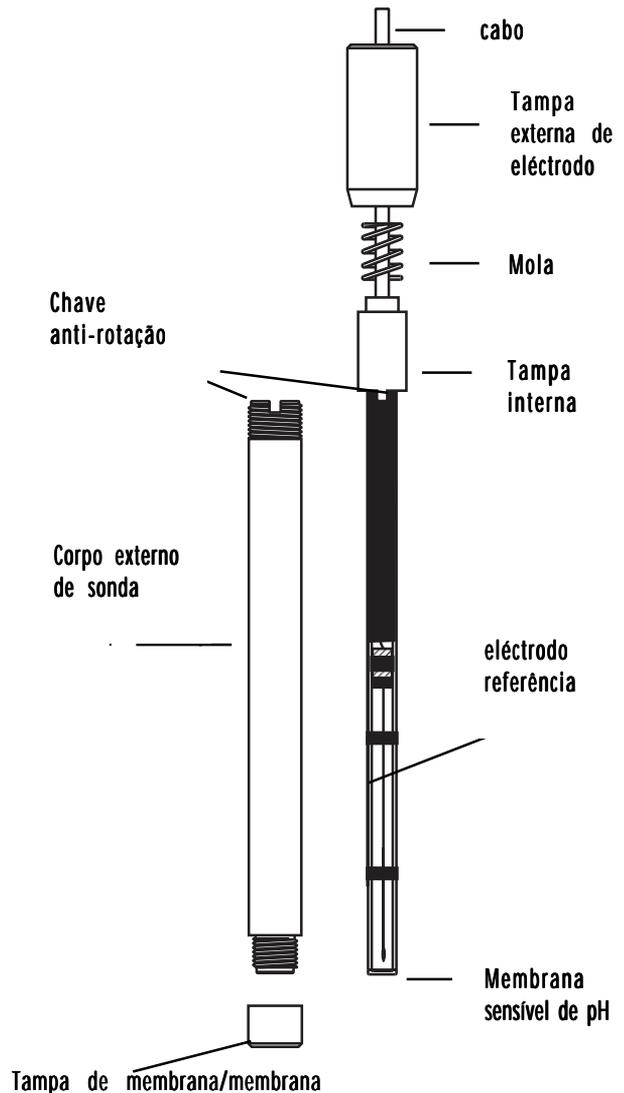
1. O volume da amostra desconhecida (V_{Sample}) é medido com precisão e colocado no recipiente de amostra fechado. O sensor é alojado no recipiente e então o recipiente é colocado num agitador.
2) ISA é adicionado em 1 parte por 10 partes de amostra.
3) Quando a medição está estável, o valor mV é anotado.
4. Uma quantidade conhecida, volume ($V_{Standard}$) e concentração ($C_{Standard}$), de padrão CO_2 é então adicionado à amostra. Os valores mV são anotados novamente, quando a medição está estável.
5) A alteração de mV é então calculada (ΔE).
6. Usando os valores medidos e calculados, a concentração da amostra (C_{Sample}) pode ser determinada.

$$C_{\text{sample}} = \frac{C_{\text{standard}} V_{\text{standard}}}{(V_T)10^{\Delta E/S} - (V_{S'})} \left(\frac{V_{S'}}{V_{\text{sample}}} \right)$$

$$(V_{\text{sample}} + V_{\text{standard}} + V_{\text{ISA}}) = V_T$$

$$(V_{\text{sample}} + V_{\text{ISA}}) = V_{S'}$$

IV. Elementos de Desenho

O sensor de gás de amónia da Hanna HI 4105 possui 3 partes principais. Estas são: a membrana/tampa da membrana, corpo externo da sonda, com chave anti-rotação e o conjunto referência/pH que inclui a tampa externa do eléctrodo, mola, tampa interior e conjunto de eléctrodo de pH/referência.

V. Equipamento necessário:

- Medidor de pH/ISE/mV da Hanna HI 4222 ou outro medidor de iões ou pH/mV adequado. (Nota: papel milimétrico/linear é útil se não estiver disponível um medidor ISE (ião)).
- O agitador magnético da Hanna HI 180 ou equivalente com barras de agitação (HI 731320). (Nota: isole os copos do aquecimento do motor do agitador, colocando material isolante, como espuma ou cortiça entre eles).
- Recipiente de teste de sensor de gás da Hanna HI 4000-71 ou suporte de eléctrodo da Hanna HI 76404, ou equivalente, com copos plásticos ou outro recipiente de medição adequado, com película selante plástica ou embrulho.

VI. Soluções necessárias para Calibração:

Ajustador de Força Iónica, 500 mL:	HI 4005-00
Padrão Hanna 0.1 M, 500 mL:	HI 4005-01
Padrão Hanna 100 ppm CO_2 , 500 mL:	HI 4005-03*

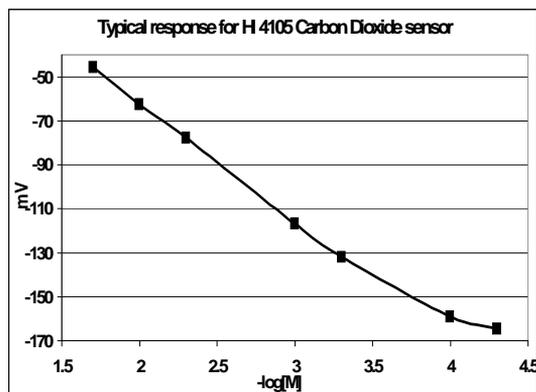
*Por favor note: Estes padrões de calibração são ppm como $CaCO_3$

Veja a Secção XVII para soluções adicionais utilizadas para manutenção.

Usando pipetas e utensílios de vidro, efectue diluições em série do padrão. Seleccione as concentrações que irão aproximadamente quebrar a concentração das amostras a ser medidas. Os padrões com concentrações menores que 10^{-3}M, devem ser preparados frescos diariamente. Armazene a solução num frasco bem selado, sem adição de ISA. Devem ser adicionados 10 mL de HI 4005-00 ISA a cada 100 mL de padrão e de amostras antes da medição. O ISA ajusta o pH da amostra ou padrão, para cerca de pH 4.7, assim convertendo o ião de carbonato e bicarbonato para dióxido de carbono. Também oferece às amostras e padrões um fundo de força iónica constante, que estabiliza o coeficiente de actividade das soluções e permite que a concentração seja medida directamente.

- Os padrões e soluções devem estar à mesma temperatura. São adicionados10 mL de ISA a cada 100 mL de amostra e padrão.
- Proteja estas soluções da perda de gás dissolvido, cobrindo e usando-as imediatamente.

3) Siga a secção VII, Guia Geral, para optimizar a programação de teste.
4) Durante a calibração, é melhor iniciar primeiro com amostras de concentrações mais baixas. Aguarde por uma medição estável, antes de registar/ler os valores (aproximadamente 5 minutos).
5. Para prevenir o transporte e contaminação de amostras, enxague os sensores com água desionizada e seque cuidadosamente entre amostras.
6) Entre medições, suspenda a ponteira do sensor numa pequena amostra de solução de acondicionamento de CO_2; HI 4005-45. Enxague o corpo com água desionizada e deixe secar antes de o colocar na próxima amostra.
7. Verifique a calibração do eléctrodo HI 4105 cada 2 horas, verificando pelo menos um ponto de calibração.

Curva Típica de calibração para ISE de Dióxido de Carbono HI 4105

XIII. Calibração e Medição Directa

O método directo pode ser usado nas regiões de trabalho lineares do sensor. (Veja a figura para a resposta típica do sensor). Uma leitura directa do medidor ISE (HI 4222 ou equivalente) determina a concentração do desconhecido por uma leitura directa após calibrar o medidor com os padrões. O medidor é calibrado com dois ou mais padrões acabados de fazer, que estão na gama de medição dos desconhecidos. O HI 4005-00 ISA é adicionado antes da medição do padrão ou da amostra. Aconselha-se a cobertura do recipiente, para prevenir a perda de gás.

Pode ser utilizado um medidor de pH/mV no modo de mV, com papel milimétrico. Dois ou mais padrões acabados de fazer, que se encontram na gama de medição dos desconhecidos (com adição de ISA), são medidos em modo mV no medidor. Estes valores são impressos no papel milimétrico e os pontos são ligados, criando uma linha curva. Quando as amostras são medidas, os seus valores mV, são convertidos para a concentração, seguindo o mV para o eixo de concentração, na impressão.

Para ambas a medição e conversão mV, ISA é adicionado antes da medição e o recipiente deve ser coberto, para prevenir a perda de gás.

Nas gamas de concentração inferiores, o eléctrodo torna-se menos linear, são necessários muitos mais pontos de calibração, e a calibração necessitará de ser repetida mais frequentemente. O método da adição conhecida pode também ser usado nestas regiões, desde que o slope actual do sensor tenha sido determinado.

Procedimento de Medição Directa

1) Siga a secção IX para preparar o sensor.
2) Siga a secção VI para preparar os padrões e soluções.

- Os padrões devem quebrar a gama de medição de interesse e diferir uns dos outros por um factor de 10 nas regiões lineares.

VII. Guia Geral

- Os padrões de calibração e soluções amostra devem ter a mesma força iónica. O ISA deve ser adicionado a ambas as amostras e padrões imediatamente antes de efectuar as medições.
- Os padrões de calibração e soluções de amostra devem ser agitados à mesma taxa, usando barras de agitação de tamanho idêntico.
- Os padrões de calibração e soluções de amostras devem estar à mesma temperatura. Isole termicamente o copo com solução do agitador magnético, com cortiça ou outro meio isolante.
- Aguarde até o valor do sensor estabilizar, antes de efectuar a leitura (pelo menos 5 minutos quando se vai de amostras mais diluídas para amostras mais concentradas, mais longo quando a ordem é invertida).
- O revestimento da superfície da membrana PTFE, afectará a resposta. Inspeccione o sensor antes de utilizar. Lave com um jacto de água desionizada ou detergente suave, para remover a película.
- Substitua a membrana PTFE se for evidente o dano ou se vê uma gota de electrólito interno.
- Enxague o eléctrodo com água destilada ou desionizada entre amostras e seque cuidadosamente com um atoalhado absorvente descartável. Não esfregue os eléctrodos.
- Verifique a calibração cada 1-2 horas. Recalibre, se necessário.
- Coloque os sensores num ângulo de aproximadamente 20° a 30° da vertical, para reduzir a possibilidade de enclausurar bolhas de gás na tampa da membrana. As bolhas de gás também se formam pela desgaseificação da solução, devido à alteração da temperatura. Bata cuidadosamente com o corpo do sensor, para as desalojar.
- Feche o recipiente com um embrulho plástico ou use o recipiente de teste de sensor de gás HI 4000-71, para prevenir a perda de gás.
- Se o eléctrodo foi deixado ao ar por um período prolongado, puxando cuidadosamente o cabo permite uma troca de solução de enchimento na superfície da membrana. É necessária uma recalibração.

VIII. Verificação de Eléctrodo Interno

Antes de montar o eléctrodo pela **primeira vez** ou se o reactivar após o armazenamento, o conjunto do eléctrodo interior deve ser acondicionado e depois testado como eléctrodo de pH.

Prepare as soluções de teste de pH HI 4000-47-4 e HI 4000-47-7, misturando e dissolvendo cada embalagem de reagente em recipientes separados com 50 mL de água desionizada. Estas soluções de pH contem iões de cloreto e padrões de pH que são usados para verificar se o eléctrodo interno (pH interno) está operacional. Veja a Secção XVII, para acessórios de substituição e itens de manutenção.

Para um novo sensor:

Remova a tampa de transporte protectora do eléctrodo interno de vidro.

Tampa protectora para transporte

Para o sensor existente:

Desaperte a tampa superior no topo do eléctrodo e cuidadosamente retire o conjunto interno de pH/referência.

Para leituras estáveis, o vidro deve ser coberto até ao fundo da longa banda preta.

A solução de teste pode ser usada como solução de acondicionamento para o pH interno

Use um tubo de ensaio ou um cilindro graduado (fundo pesado) quando efectuar testes ou acondicionamento do pH interno

XII. Manuseio da amostra

- Para resultados óptimos, permita que as amostras e padrões e o eléctrodo HI 4105 alcançem a mesma temperatura.
- Uma vez que o CO_2 é volátil, meça as amostras imediatamente após a recolha.
- Se a amostra deve ser armazenada: Encha completamente o frasco de recolha com amostras diluídas e feche bem para prevenir perda de dióxido de carbono, ou contaminação de outras fontes.
- Se a amostra deve ser armazenada: Para amostras acéticas. Adicione hidróxido de sódio (10N) para elevar o pH para 8-9, para o armazenamento. Feche bem o frasco de recolha.
- Se a amostra deve ser armazenada: mantenha a amostra numa temperatura inferior da de recolha até à hora da medição.
- Adicione ISA Hanna HI 4005-00, mesmo antes da medição, para ajustar os padrões e amostras para um pH entre 4.2-5.2, para a medição. O ISA deve-se misturar bem com as soluções e deve ser permitido o tempo para converter as espécies de carbonato e bicarbonato para CO_2 (dissolvido).
- Cobrindo a amostra e padrões, após adicionar ISA, minimiza-se a perda de dióxido de carbono da solução.
- Os padrões de calibração e amostras devem ter a mesma força iónica. A concentração para todas as espécies dissolvidas numa amostra, não deve exceder 1M. As amostras que excedam isto, devem ser diluídas com água desionizada livre de CO_2. Não reduza o CO_2 abaixo de 10^{-4}M. Multiplique o resultado final pelo factor de diluição correspondente.

X. Verificação Rápida do Slope do Eléctrodo

- Ligue o BNC (conector) ao medidor pH/mV/ISE.
- Coloque o medidor em modo mV.
- Coloque 100 mL de água desionizada num copo com barra de agitação. Adicione 10 mL de ISA da Hanna HI 4005-00.
- Coloque o sensor na amostra preparada.
- Adicione 1 mL de 1000 ppm ou padrão de Dióxido de carbono 0.1 M ao copo e agite a amostra. Aguarde aproximadamente 5 minutos. Registe o valor mV, quando estável.
- Adicione mais 10 mL de padrão à solução. Registe o mV, quando a leitura estabilizou. (aproximadamente 5 minutos). Este valor deve ser maior que o anteriormente registado (mais positivo).
- Determine a diferença entre os dois valores mV. Um valor aceitável para este slope é 54±4 mV, a temperaturas ambientes entre 20 e 25°C.

XI. Acção correctiva

- Verifique se o padrão foi adicionado correctamente.
- Verifique se adicionou ISA no rácio correcto ao padrão (1 parte de ISA para 10 partes de amostra ou padrão).
- Verifique se a tampa superior foi aparfusada totalmente.
- Verifique se o eléctrodo está adequadamente ligado ao medidor e se o medidor está ligado.
- Verifique se a tampa da membrana está bem apertada ao corpo da sonda.
- Examine se existem descolorações ou perfurações na membrana ou se houve derrame de solução de enchimento interna, pela membrana PTFE. Substitua a membrana, se danificada.

Se existe deriva:

- Verifique se o eléctrodo e padrões estão à mesma temperatura.
- Verifique se o eléctrodo possui solução de enchimento adequada.
- Verifique se o eléctrodo não foi deixado ao ar por um período longo.

- Se o sensor foi armazenado ou expedido seco, deve ser "acondicionado" mergulhando o conjunto pH/referência 1 hora ou mais, numa das soluções de teste de pH .
- Evite tocar o vidro de pH com os seus dedos.
- Atenção: O conjunto de pH/referência é frágil!

Apoie a parte superior da célula superior enquanto mergulha o conjunto de vidro e referência. É melhor um recipiente alto, estreito e com fundo pesado. A solução de teste de pH deve cobrir o fundo da grande banda preta.

Teste: Ligue o conector BNC no cabp do eléctrodo a um medidor de pH/mV (modo mV ou ORP). Mergulhe cuidadosamente o conjunto do sensor num dos padrões. Quando a medição estabiliza, registe o mV gerado. Enxague a ponteira do sensor em água desionizada e seque entre padrões, para prevenir o transporte entre soluções. Não esfregue o vidro. Efectue uma medição no segundo padrão e registe o mV. Tenha em atenção a símbolo menos, se presente.

Calcule a diferença no mV entre as duas soluções.

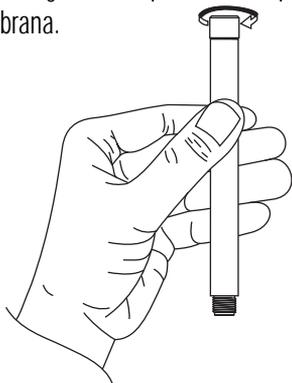
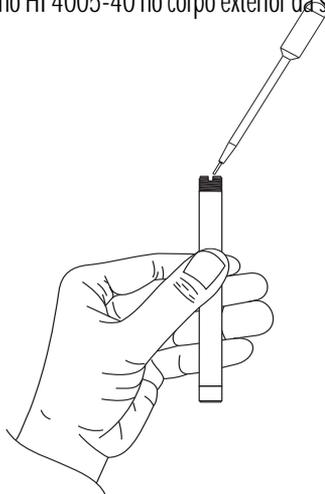
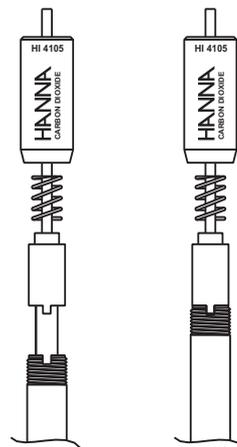
Exemplo de valores típicos::

HI 4000-47- 7 -90.2 mV
HI 4000-47-4 80.66 mV
Diferença 170.8 mV = 80.6-(-90.2)

Um valor calculado igual ou maior que 160 mV é aceitável, para temperaturas ambiente entre 20° e 25°C.

IX. Preparação do eléctrodo

1) Remova o vidro interno do corpo do sensor e efectue uma verificação interna do eléctrodo. (Ver secção VIII).

2) O sensor de HI 4105 vem com três membranas de fácil substituição (duas destas são sobresselentes). Remova a tampa da caixa de membranas e aperte-a em dois fios inferiores do corpo exterior da sonda, comprimindo o vedante o-ring. Evite tocar na área de trabalho da membrana com os seus dedos, uma vez que a gordura da pele altera as propriedades da membrana.

3.) Usando o conta-gotas fornecido, adicione cerca de 2 mL de solução de enchimento interna de dióxido de carbono HI 4005-40 no corpo exterior da sonda.

4) Insira e posicione o conjunto interno de vidro/referência no corpo externo, de modo a que a chave anti-rotação se aloje no encaixe do corpo externo da sonda.

5) Mantendo o eléctrodo na vertical, deslize a mola e tampa do eléctrodo e aperte a tampa no corpo externo, até estar completamente apertado. Não inverta o eléctrodo. Não aperte demais.

8) Instale o eléctrodo montado no recipiente de teste do sensor de gás ou no suporte de eléctrodo e ligue o conector do cabo ao medidor de pH/mV.